

Codice A1409D

D.D. 10 giugno 2024, n. 388

DGR n. 23-8708 del 3 giugno 2024. Approvazione del documento "Indicazioni operative relative al monitoraggio preliminare di sostanze perfluoroalchiliche (PFAS) nelle acque destinate al consumo umano".



ATTO DD 388/A1409D/2024

DEL 10/06/2024

DETERMINAZIONE DIRIGENZIALE

A1400B - SANITA'

A1409D - Prevenzione, sanità pubblica, veterinaria e sicurezza alimentare

OGGETTO: DGR n. 23-8708 del 3 giugno 2024. Approvazione del documento “Indicazioni operative relative al monitoraggio preliminare di sostanze perfluoroalchiliche (PFAS) nelle acque destinate al consumo umano”.

Premesso che:

- le sostanze perfluoroalchiliche (PFAS) sono un gruppo di più di 4.700 sostanze chimiche di origine esclusivamente antropica, costituite da catene fluorurate di atomi di carbonio di varia lunghezza. Questi composti sono stati utilizzati a partire dagli anni '50 in numerosi prodotti di consumo e applicazioni industriali;

- caratteristica delle sostanze PFAS è quella di bioaccumularsi nell'ambiente e di ritrovarsi nella catena alimentare; la popolazione è, pertanto, potenzialmente esposta soprattutto attraverso il consumo di cibo ed acqua;

- nell'area di Spinetta Marengo, frazione del Comune di Alessandria, è localizzato un importante polo chimico comprendente industrie leader nella produzione dei composti del fluoro, da anni oggetto di attenzione da parte degli organi competenti e su di essa sono tutt'ora in corso attività per il monitoraggio, la tutela e la bonifica dell'ambiente dai rischi legati all'impiego di sostanze chimiche pericolose in alcuni processi produttivi;

- la Direttiva (UE) 2020/2184 del Parlamento Europeo del Consiglio del 16 dicembre 2020 concernente la qualità delle acque destinate al consumo umano all'allegato I parte B, fissa le prescrizioni minime relative ai valori di parametro utilizzati per valutare la qualità delle acque destinate al consumo umano con riferimento ai parametri chimici.

La medesima Direttiva stabilisce altresì che entro il 12 gennaio 2026 gli Stati membri adottano le misure necessarie a garantire che le acque destinate al consumo umano soddisfino i valori di parametro di cui all'allegato I, parte B, per quanto riguarda, tra gli altri “PFAS — totale” e “somma di PFAS”.

La Direttiva, inoltre, all'art. 13 par. 7 prevede che la Commissione europea stabilisce linee guida tecniche sui metodi analitici per quanto riguarda il monitoraggio delle sostanze per- e polifluoroalchiliche comprese nei parametri «PFAS — totale» e «somma di PFAS», compresi i limiti di rilevazione, i valori di parametro e la frequenza di campionamento;

- Il Decreto Legislativo 23 febbraio 2023, n.18, in attuazione della direttiva (UE) 2020/2184, detta la disciplina della qualità delle acque destinate al consumo umano e all'art. 12 comma 2 dispone che, per l'adempimento dei controlli volti a verificare la qualità delle acque destinate al consumo umano, le autorità sanitarie delle regioni adottano opportuni programmi di controllo relativi alle filiere idro-potabili che insistono sul territorio di propria competenza, nel rispetto degli obiettivi generali e dei requisiti stabiliti dall'Allegato II parte A della Direttiva (UE) 2020/2184, avvalendosi delle autorità sanitarie locali territorialmente competenti e delle Agenzie dell'SNPA (Sistema Nazionale Protezione Ambientale), coordinandosi con i gestori idro-potabili e tenendo conto dei risultati della valutazione del rischio nelle forniture idro -potabili, laddove prevista, e delle aree di alimentazione dei punti di prelievo;

- l'art. 12, comma 9, prevede altresì che il Centro Nazionale per la Sicurezza delle Acque (CeNSia), istituito presso l'Istituto Superiore di Sanità ai sensi dell'art. 19 del medesimo D.Lgs., recepisce e rende disponibili sul territorio le Linee guida tecniche sui metodi analitici per quanto riguarda il monitoraggio delle sostanze per- e polifluoroalchiliche comprese nei parametri “PFAS-totale” e “somma di PFAS”, compresi i limiti di rilevazione, i valori di parametro e la frequenza di campionamento che saranno stabiliti dalla Commissione europea;

- infine, il citato Decreto legislativo all'art. 24 dispone che il controllo, tra gli altri, delle sostanze PFAS comprese nei parametri “PFAS — totale” e “somma di PFAS” nelle acque potabili assume carattere di obbligo a partire dal 12 gennaio 2026. Entro tale data le autorità sanitarie e i gestori idro-potabili adottano con ogni tempestività le misure necessarie a garantire che le acque destinate al consumo umano soddisfino i valori di parametro di cui all'allegato I, parte B, per tali sostanze.

Preso atto che il DPCM del 12 gennaio 2017 recante “Definizione e aggiornamento dei livelli essenziali di assistenza, di cui all'articolo 1, comma 7, del decreto legislativo 30 dicembre 1992, n. 502, nell'allegato 1 “Prevenzione Collettiva e Sanità Pubblica” prevede l'area di intervento B “Tutela della salute e della sicurezza degli ambienti aperti e confinati” in cui è definito il programma B4 “Tutela della salute dai fattori di rischio presenti in ambiente di vita, non confinato”.

Considerato che:

- il Piano Nazionale della Prevenzione (PNP) 2020-2025, adottato con Intesa tra il Governo, le Regioni e le Province Autonome di Trento e Bolzano (Rep. Atti n. 127/CSR, 06.08.2020) e recepito sul territorio regionale con la D.G.R. n. 12-2524 dell'11.12.2020, dedica uno specifico Macro Obiettivo (M.O. 05) alla tematica Ambiente, Clima e Salute. Il PNP ha definito gli obiettivi e linee strategiche di intervento, tra le quali vi rientra l'adozione di interventi per la prevenzione e riduzione delle esposizioni ambientali (indoor e outdoor) e antropiche dannose per la salute e ha individuato un programma predefinito (PP9 – Ambiente Clima e Salute) che promuove l'adozione di interventi volti alla mitigazione dei rischi derivanti dall'esposizione della popolazione ad agenti chimici, fisici e microbiologici in ambienti indoor e outdoor ;

- la D.G.R. n. 16-4469 del 29.12.2021, con cui è stato adottato il Piano Regionale di Prevenzione 2020-2025, che, nel Macro obiettivo (MO5-01), richiama la necessità di affrontare la questione trasversale della biodiversità e della salute umana secondo un approccio One Health, anche

attraverso la stipula di accordi interistituzionali per il miglioramento della sorveglianza epidemiologica della popolazione residente nelle aree interessate da elevate criticità e pressioni ambientali;

- con la D.G.R. n. 11-7072 del 20 giugno 2023 è stato approvato l'atto di programmazione regionale denominato "Piano Regionale Integrato di Sicurezza Alimentare – PRISA 2023-2027", il quale fornisce obiettivi strategici e indicazioni per la predisposizione della programmazione dei controlli ufficiali e delle altre attività ufficiali nel campo della sanità pubblica veterinaria e sicurezza alimentare;

- con la D.D. n. 327 del 9 maggio 2024, avente ad oggetto "Piano Regionale Integrato dei controlli di Sicurezza Alimentare PRISA 2024 – Programmazione PRISA 2024 e Manuale PRISA 2024", sono state individuate le attività per il 2024 relative ai controlli ufficiali nel campo dell'igiene e sanità degli alimenti e delle bevande, della sanità e del benessere animale e dell'alimentazione animale, ivi compresi quelli sulle acque destinate al consumo umano ai sensi del D.Lgs 18/2023.

Dato atto che:

- con la D.D. n. 1924 del 29.11.2021, avente in oggetto "Piano Regionale di Prevenzione 2020-2025. Costituzione del tavolo regionale Ambiente, Clima e Salute (TRACS) per la definizione di strategie e la gestione di interventi a tutela della salute pubblica in aree interessate da elevate pressioni ambientali e di particolare rilevanza regionale", è stato istituito il tavolo in argomento, al fine di rafforzare il processo di governance su Ambiente, Clima e Salute, definire strategie e gestire interventi a tutela della salute pubblica in aree interessate da elevate pressioni ambientali, caratterizzate da particolare rilevanza regionale, che necessitano di un coordinamento di livello centrale;

- il TRACS, nel corso di una serie di incontri relativi alla sua attività istituzionale, in particolare nella seduta del 22 febbraio 2024, considerata la problematica dei PFAS nell'area di Spinetta Marengo (AL), ha ritenuto opportuno, come da verbale agli atti del Settore, raccogliere informazioni in merito alla reale estensione della stessa ed estendere la ricerca all'intera territorialità regionale, al fine di individuare e, ove possibile, quantificare la presenza di tali sostanze, tramite l'analisi di acque ad uso potabile; il TRACS ha, pertanto, disposto l'istituzione di un gruppo di lavoro ristretto, composto da esperti dei Servizi di Igiene degli Alimenti e Nutrizione (SIAN) delle AASSLL, per il supporto al Settore nell'elaborazione di un documento di indirizzo per il monitoraggio preliminare dei PFAS nelle acque del territorio regionale destinate al consumo umano;

- con nota prot. 5077 del 23.02.2024, è stata richiesta dunque alle AASSLL una valutazione preliminare del rischio PFAS nelle acque potabili degli acquedotti presenti sul proprio territorio di competenza, da effettuarsi con il supporto di ARPA Piemonte e dei Gestori idropotabili, al fine di elaborare eventuali piani di campionamento mirati per la ricerca di PFAS nelle acque potabili;

- le AASSLL, a seguito di interlocuzioni con ARPA Piemonte e con i Gestori idropotabili, con comunicazioni agli atti del Settore, hanno fornito il riscontro richiesto;

- con comunicazione del 5.04.2024, ARPA Piemonte ha trasmesso un documento, agli atti del Settore, denominato "Protocollo tecnico per l'attività di campionamento e analisi", in cui ha definito il limite massimo di campioni analizzabili per il 2024 per la ricerca dei PFAS nelle acque potabili;

- in data 8.05.2024 è stato convocato dal Settore regionale “Servizi Ambientali” della Direzione regionale “Ambiente, Energia e Territorio” un incontro, al quale ha partecipato il settore “Prevenzione, sanità pubblica, veterinaria e sicurezza alimentare” della Direzione sanità, con gli Enti di governo degli ambiti territoriali ottimali (EGATO), che mantengono le relazioni con i gestori idropotabili, nell’ottica del coordinamento con questi ultimi ai sensi dell’art. 12, comma 2 D.Lgs 18/2023, nel corso del quale è stato condiviso il documento di indirizzo allegato alla DGR n. 23-8708 del 3 giugno 2024 come da verbale agli atti dei citati Settori;

- con DGR n. 23-8708 del 3 giugno 2024 è stato previsto quanto segue:

- di avviare sul territorio regionale, nelle more delle Linee guida di cui all’art. 12, comma 9 del citato D.Lgs sopra richiamate, in attuazione dell’art. 24, comma 2 del D.Lgs 18/2023 e secondo le indicazioni di cui al medesimo Decreto Legislativo, un monitoraggio preliminare delle sostanze comprese nei parametri di cui all’allegato I B della Direttiva (UE) 2020/2184 per quanto riguarda “PFAS-totale” e “somma di PFAS” per il 2024-2025 nelle acque destinate al consumo umano;
- di approvare, nelle more delle Linee guida di cui all’art. 12, comma 9 del citato D.Lgs sopra richiamate, gli “Indirizzi relativi al monitoraggio preliminare di sostanze perfluoroalchiliche (PFAS) nelle acque destinate al consumo umano” di cui al documento allegato sub A) alla presente deliberazione per farne parte integrante e sostanziale;
- di demandare al Settore regionale competente “Prevenzione, sanità pubblica, veterinaria e sicurezza alimentare” della Direzione regionale sanità, nel rispetto degli indirizzi contenuti nel documento di cui all’alinea precedente, l’adozione di indicazioni operative, ai soggetti competenti ai sensi dell’art.12, comma 2, del Decreto Legislativo 23 febbraio 2023, n.18, necessarie per dare attuazione al presente provvedimento deliberativo.

Considerato che, nel rispetto degli indirizzi relativi al monitoraggio preliminare di sostanze perfluoroalchiliche (PFAS) nelle acque destinate al consumo umano approvati con la citata DGR, sono state definite le indicazioni operative ai Servizi Igiene Alimenti e Nutrizione delle AASSLL necessarie per darvi attuazione, con il supporto del gruppo di lavoro ristretto istituito dal TRACS di cui sopra.

Pertanto, per quanto sopra esposto, si ritiene necessario approvare il documento “Indicazioni operative relative al monitoraggio preliminare di sostanze perfluoroalchiliche (PFAS) nelle acque destinate al consumo umano” allegato alla presente determinazione per farne parte integrante e sostanziale.

Dato atto che il presente provvedimento non comporta oneri aggiuntivi per il bilancio regionale.

Attestata la regolarità amministrativa del presente provvedimento ai sensi della DGR n. 8-8111 del 25 gennaio 2024.

Tutto ciò premesso,

IL DIRIGENTE

Richiamati i seguenti riferimenti normativi:

- il Regolamento (UE) 2017/625;
- la Direttiva (UE) 2020/2184 del Parlamento Europeo del Consiglio del 16 dicembre 2020;
- il D.Lgs 27/2021;

- il D.Lgs 18/2023;
- la L.R. 9/2024;
- la D.G.R. n. 12-2524 dell'11 dicembre 2020;
- la D.G.R. n. 16-4469 del 29 dicembre 2021;
- la D.D. n. 1924 del 29 novembre 2021;
- la D.G.R. n. 11-7072 del 20 giugno 2023;
- la D.G.R. n. 5-8361 del 27 marzo 2024;
- la D.D. n. 327 del 9 maggio 2024;
- la D.G.R. n. 23-8708 del 3 giugno 2024.;

determina

1. di approvare, in attuazione degli Indirizzi relativi al monitoraggio preliminare di sostanze perfluoroalchiliche (PFAS) nelle acque destinate al consumo umano, approvati con DGR n. 23-8708 del 3 giugno 2024, il documento “Indicazioni operative relative al monitoraggio preliminare di sostanze perfluoroalchiliche (PFAS) nelle acque destinate al consumo umano”, allegato sub A) alla presente determinazione per farne parte integrante e sostanziale;
2. di dare atto che il presente provvedimento non comporta oneri aggiuntivi per il bilancio regionale.

Avverso la presente determinazione è ammesso ricorso entro il termine di 60 giorni innanzi al T.A.R. per il Piemonte.

La presente determinazione sarà pubblicata sul Bollettino Ufficiale della regione Piemonte, ai sensi dell'art. 61 dello Statuto e dell'art. 5 della L.R. 22/2010.

La presente determinazione non è soggetta a pubblicazione ai sensi del D.lgs. 33/2013.

IL DIRIGENTE (A1409D - Prevenzione, sanità pubblica, veterinaria
e sicurezza alimentare)
Firmato digitalmente da Bartolomeo Griglio

Allegato

Indicazioni operative relative al
monitoraggio preliminare di
sostanze perfluoroalchiliche (PFAS)
nelle acque destinate al consumo
umano

Premessa

Il D.lgs. 18/2023 “Attuazione della direttiva (UE) 2020/2184 concernente la qualità delle acque destinate al consumo umano” prevede che il controllo delle sostanze perfluoroalchiliche (di seguito PFAS) nelle acque potabili assuma carattere di obbligo a partire dal 12 gennaio 2026. Entro tale data le autorità sanitarie e i gestori idro-potabili adottano con ogni tempestività le misure necessarie a garantire che le acque destinate al consumo umano soddisfino i valori di parametro di cui all'allegato I, parte B, per tali sostanze.

Al fine di adeguarsi tempestivamente alla sopracitata normativa e tenuto conto che sul territorio piemontese è presente l'unico stabilimento nazionale di produzione di alcune di queste sostanze, si ritiene opportuno prevedere un piano di monitoraggio preliminare per valutare la diffusione di queste sostanze e le quantità eventualmente presenti.

Nel presente documento sono descritte le procedure con cui si intende avviare il monitoraggio per la ricerca dei PFAS nelle acque potabili del territorio della Regione Piemonte, nelle more delle linee guida e nel rispetto del termine previsti rispettivamente dagli articoli 12, comma 9 e 24 del d.lgs. 18/2023.

Il Decreto Legislativo 18/2023 adotta l'approccio alla sicurezza dell'acqua basato sul rischio. La definizione dei piani di monitoraggio e dei protocolli analitici sui campioni di acque potabili basata sull'analisi del rischio è strategica ai fini dell'ottimizzazione delle risorse impegnate ma soprattutto per aumentare l'efficacia dei controlli. Tale approccio, già applicato negli anni passati in collaborazione con le Aziende Sanitarie Locali per l'individuazione dei contaminanti inorganici più rilevanti (Cromo esavalente e metalli pesanti) a seconda del territorio considerato, ha permesso di definire controlli più mirati per monitorare e gestire criticità storiche e/o rischi puntuali.

Parimenti, l'applicazione dell'analisi del rischio per settori analitici specifici e particolarmente onerosi dal punto di vista delle risorse impiegate permette di concentrare le attività analitiche laddove effettivamente necessario, assicurando al contempo una maggiore uniformità delle procedure pur mantenendo le specificità territoriali, ove fondate su evidenze reali.

Obiettivo

Nelle more del termine previsto dall'articolo 24 del d.lgs. 18/2023 e della emanazione da parte della Commissione Europea delle linee guida tecniche sui metodi analitici per il monitoraggio dei PFAS, prevista per il 2024, il presente documento descrive le procedure e le attività in carico alle

ASL necessarie ad implementare il monitoraggio per la ricerca dei PFAS nelle acque potabili del territorio della Regione Piemonte.

Il presente documento prevede l'esecuzione da parte delle ASL di campionamenti mirati, in affiancamento a quelli già effettuati per la ricerca dei parametri elencati nell'allegato I, parti A, B e C del D.Lgs. 18/23 su punti di erogazione di acquedotti individuati da preliminari valutazioni del rischio svolte tra ASL, Arpa Piemonte e gestori idropotabili, per verificare la presenza di PFAS e il rispetto dei limiti previsti dal Dlgs 18/2023.

PARTE A

CAMPIONAMENTO

A.1. Disposizioni generali

Il monitoraggio preliminare per la ricerca dei PFAS, di cui al presente documento, si articola nel biennio 2024-2025 e prevede il campionamento delle acque destinate al consumo umano e distribuite in rete in funzione di una valutazione del rischio preliminare da cui è derivata la scelta dei punti di campionamento e la frequenza di prelievo.

A.1.1. Prodotto da campionare (matrice da campionare)

I controlli per la ricerca dei PFAS prevedono il campionamento di acqua destinata al consumo umano, di seguito anche denominata “acqua potabile”, fornita tramite una rete di distribuzione. Il campionamento deve pertanto avvenire sulla rete idropotabile ai sensi dell’art. 5 del D.lgs 18/2023, ossia nella rete di distribuzione (punto di consegna).

La valutazione dei PFAS nei campionamenti effettuati dalle ASL prevede la ricerca da parte di Arpa dei seguenti composti, (Tabella n. 1).

Tabella 1. Composti ricercati da ARPA

Acido perfluorobutanoico (PFBA)
Acido perfluorobutansolfonico (PFBS)
Acido perfluoroesanoico (PFHxA)
Acido perfluoro-n-decanoico (PFDA)
Acido perfluoro-n-dodecanoico (PFDoA)
Acido perfluoro-n-eptanoico (PFHPA)
Acido perfluoro-n-nonanoico (PFNA)
Acido perfluoro-n-undecanoico (PFUdA)
Acido perfluorooottanoico (PFOA)
Acido perfluorooottansolfonico (PFOS)
Acido perfluoropentanoico (PFPeA)
cC6O4 (CAS 1190931-41-9)
Acido perfluorodecansolfonico (PFDS)
Acido perfluoroesansolfonico (PFHXS)
Acido perfluoro-2-propossipropanoico (HFPO-DA)
Acido perfluoroeptantansolfonico (PFHpS)
Acido perfluorononansolfonico (PFNS)
Acido perfluoropentansolfonico (PFPeS)
Acido 6:2 fluoro telomero solforico (6:2 FTSA)
Acido dodecafluoro-3H-4,8-diossanonanoico (ADONA)
MFS-M3 (CAS 220207-15-8 MIX Na Salt)
MFS-M4 (CAS 220207-15-8 MIX Na Salt)
MFS-N2 (CAS 220207-15-8 MIX Na Salt)
MFS-N3 (CAS 220207-15-8 MIX Na Salt)
MFS-N4 (CAS 220207-15-8 MIX Na Salt)
MFS-N5 (CAS 220207-15-8 MIX Na Salt)
PFAS totale
Somma di PFAS

A.1.2. Punti e priorità di campionamento

L'individuazione dei punti di prelievo da parte delle ASL deve essere effettuata in accordo a quanto riportato dall'art. 5 del D.lgs 18/2023. Inoltre, l'art. 12 comma 3 stabilisce che i programmi di controllo per la verifica della qualità dell'acqua si basino sulla zona di fornitura idropotabile (Water Supply Zone) come definita dall'art.2 comma 1 lett. ii).

Per il monitoraggio preliminare si considera prioritario il campionamento nei punti in cui la acque delle reti acquedottistiche sono rese disponibili per il consumo umano, al fine di valutarne la qualità nell'ottica della tutela della salute umana.

I punti oggetto di campionamento della rete di distribuzione di cui al presente documento individuati quali prioritari sono:

1 – Acqua potabile precedentemente individuata come positiva alla presenza di PFAS da analisi, effettuate dai Gestori sull'acqua distribuita e/o sulle fonti di approvvigionamento;

2 – Acqua potabile precedentemente individuata come positiva alla presenza di PFAS da indagini ambientali svolte da ARPA sulle fonti di approvvigionamento.

A seguire, i campionamenti potranno essere estesi alle seguenti situazioni:

3 – Acqua potabile della rete acquedottistica dove sono state evidenziate delle criticità ambientali (es. pressione antropica, incendi) che possono insistere sulle fonti di approvvigionamento. Tali casistiche saranno oggetto di specifiche interlocuzioni ASL/Arpa/Gestore nelle quali verranno valutate le opportune soluzioni/interventi da intraprendere (a tal proposito si rimanda al successivo paragrafo B.1);

4 – Punti di utenza randomizzati, sulla base dei numeri delle reti idriche (water supply zone, art. 2 comma 1, lett. ii D.Lgs. 18/2023) presenti in ciascuna ASL.

A.1.3. Numero di campioni

Il presente documento si propone di effettuare l'indagine in tutto il territorio piemontese privilegiando le aree risultate essere più critiche sulla base degli esiti delle preliminari valutazioni

del rischio di cui ai paragrafi precedenti. Quanto sopra deve essere effettuato nel rispetto delle stime operate da Arpa sulla scorta dei propri controlli sulle acque sotterranee interessate dai punti di attingimento di acque grezze dei gestori idropotabili, come da tabella n. 2.

Tabella 2. Stime ARPA del numero di campionamenti processabili per area di interesse

AREE INDIVIDUATE	NUMERO CAMPIONI
Provincia di Torino	100
Provincia di Cuneo	20
Provincia di Alessandria	250
Provincia di Asti	10
Province di Novara, Vercelli, Biella, Verbano-Cusio-Ossola	80

Pertanto, sulla base dei seguenti criteri:

- delle preliminari valutazioni del rischio svolte tra ASL, Arpa Piemonte e gestori idropotabili;
- delle stime operate da Arpa sulla scorta dei propri controlli sulle acque sotterranee;
- delle priorità esposte nel paragrafo A1.2;

si riportano a seguire il numero dei punti di campionamento individuati per ciascuna ASL (Tabella 3).

Nella prima colonna vengono espressi i numeri dei punti di campionamento individuati come prioritari per ciascuna ASL sulla base delle analisi del rischio preliminarmente svolte. Nella seconda, il numero totale dei punti di campionamento comprensivi delle eventuali ripetizioni, indagini sui punti randomizzati etc così come indicato nel successivo paragrafo B.1.

Tabella 3. Numero di punti di prelievo distribuiti per ASL e numero campionamenti processabili da ARPA

ASL	NUMERO MINIMO DI PUNTI DI CAMPIONAMENTO PRIORITARI 2024	TOTALI PROCESSABILI DA ARPA 2024
ASL AL	150	250
ASL AT	6	10

ASL CN1	5	20
ASL CN2	6	
ASL TO	11	100
ASL TO3	35	
ASL TO4	14	
ASL TO5	32	
ASL VC	6	80
ASL VCO	13	
ASL BI	10	
ASL NO	22	

Nella seconda colonna vengono espressi i numeri dei punti di campionamento individuati come prioritari (indicati nel paragrafo A.1.2 ai punti 1 e 2) per ciascuna ASL sulla base delle analisi del rischio preliminarmente svolte.

Nella terza colonna sono indicati i numeri totali processabili da Arpa.

A.1.4. **Frequenza di campionamento.**

Per il primo anno di attuazione delle seguenti indicazioni (2024) il monitoraggio prevederà l'effettuazione:

- di un solo campione per ciascuno dei punti che le ASL riterranno opportuno indagare sulla scorta delle proprie preliminari valutazioni del rischio effettuate coi Gestori ed Arpa;
- di eventuali ripetizioni nei medesimi punti sulla base degli esiti delle analisi come meglio specificato nella successiva Parte B del presente documento.

L'eventuale ripetizione dei medesimi è permessa solo in accordo con quanto specificato nella parte B del presente documento, nel rispetto della stima per Provincia fornita da ARPA.

Per l'anno 2025, visti:

- gli esiti del monitoraggio effettuato nel corso del 2024;

- gli eventuali aggiornamenti delle disponibilità dei laboratori di Arpa;
- le eventuali nuove valutazioni del rischio effettuate da ASL/Gestori/Arpa;

si potrà aggiornare l'elenco dei punti di campionamento individuati per ciascuna ASL.

Per l'anno 2025, visti:

- gli esiti del monitoraggio effettuato nel corso del 2024,
- gli eventuali aggiornamenti delle disponibilità dei laboratori di Arpa,
- le eventuali nuove valutazioni del rischio effettuate da ASL/Gestori/Arpa,

si potrà aggiornare l'elenco dei punti di campionamento individuati per ciascuna ASL.

Resta inteso che eventuali modifiche e/o integrazioni sui punti e sulla frequenza di campionamento per le annualità 2024 e 2025 verranno definite in seguito ai risultati delle analisi effettuate, a eventuali segnalazioni da parte dei Gestori idropotabili e dei Tavoli dipartimentali "Ambiente, Clima e Salute" attivati in ogni ASL, con il possibile supporto di Regione Piemonte.

A.2. Modalità di campionamento

Di seguito sono descritte le modalità da adottare per il prelievo di campioni di acqua da sottoporre alla determinazione di PFAS. Le tecniche analitiche particolarmente sensibili (nanogrammi/litro) richiedono un elevato livello di attenzione per evitare di avere contaminazioni esterne e quindi risultati falsi positivi.

A.2.1. Materiale

Utilizzare esclusivamente contenitori di prelievo costituiti da provette da 50 ml o 15 ml graduate in HDPE o polipropilene con tappo a vite. Ogni lotto di provette sarà fornito e preventivamente testato da Arpa.

Utilizzare guanti in nitrile (senza polvere) sostituendoli ad ogni campione.

A.2.2. Descrizione del processo di campionamento

Il contenitore deve essere aperto solo immediatamente prima del campionamento e deve essere chiuso immediatamente dopo aver raccolto 10 ml di campione, nel caso di provette da 50 ml, o 5 ml di campione, nel caso di provette da 15 ml (tale valore deve essere letto sulla tacca della provetta).

Non appoggiare il tappo del contenitore direttamente sul terreno o su altre superfici potenzialmente contaminate.

Etichettare il contenitore dopo aver effettuato il campionamento con il contenitore già chiuso avendo cura di non coprire la scala graduata.

Il campione deve essere trasportato in idoneo contenitore refrigerato in modo da garantire una temperatura di trasporto compresa tra 2 e 8 °C.

A2.3 Campionamento da rete idrica (rubinetto)

Se possibile, rimuovere qualsiasi accessorio dal rubinetto utilizzato per il campionamento (annotando la tipologia di accessorio, se rimosso o meno, nel verbale di campionamento).

Dopo aver fatto fluire abbondantemente l'acqua fredda attraverso il rubinetto per lavarlo (circa 3-5 minuti), ridurre il flusso d'acqua e raccogliere 10 ml di campione nel contenitore graduato.

Avvitare il tappo del contenitore di campionamento, evitando di toccare l'interno del tappo con i guanti.

Per ciascun prelievo di campione è redatto il verbale di campionamento scaricabile dal Sistema Informativo Unificato Regionale, che indica la data e il luogo del campionamento, nonché ogni altra informazione utile per l'interpretazione dei risultati.

PARTE B

INTERPRETAZIONI DEI DATI E PROVVEDIMENTI DA ADOTTARE

Sono definiti i seguenti valori di parametro, come previsti dall'allegato I parte B del D.Lgs. 18/2023, cui si rimanda per ogni ulteriore dettaglio.

Parametro	Valore di parametro	Unità di misura	Note
PFAS Totale	0,50	µg/L	Per «PFAS — totale» si intende la totalità delle sostanze per- e polifluoroalchiliche. Tale valore di parametro si applica esclusivamente dopo l'elaborazione di orientamenti tecnici per il monitoraggio di tale parametro in conformità dell'articolo 12, comma 9. Le regioni e province autonome possono quindi decidere di utilizzare uno o entrambi i parametri «PFAS — totale» o «Somma di PFAS». L'Autorità sanitaria locale preposta al controllo della qualità delle acque destinate al consumo umano, sentita l'autorità sanitaria regionale e l'ISS, può adottare valori più restrittivi in specifiche circostanze territoriali, tenuto conto in particolare dell'esposizione pregressa alle sostanze per- e polifluoroalchiliche della popolazione interessata.
Somma di PFAS	0,10	µg/L	Per «somma di PFAS» si intende la somma di tutte le sostanze per- e polifluoroalchiliche ritenute preoccupanti per quanto riguarda le acque destinate al consumo umano di cui all'allegato III, Parte B, punto 3. Si tratta di un sottoinsieme di sostanze «PFAS — totale» contenenti un Gruppo perfluoroalchilico con tre o più atomi di carbonio (vale a dire $-C_nF_{2n}-$, $n \geq 3$) o un Gruppo perfluoroalchilicetero con due o più atomi di carbonio (vale a dire $-C_nF_{2n}OC_mF_{2m}-$, n e $m \geq 1$). L'Autorità sanitaria locale preposta al controllo della qualità delle acque destinate al consumo umano, sentita l'autorità sanitaria regionale e l'ISS può adottare valori più restrittivi in

			specifiche circostanze territoriali, tenuto conto in particolare dell'esposizione pregressa alle sostanze per- e polifluoroalchiliche della popolazione interessata.
--	--	--	--

B.1. Interpretazione dei dati e provvedimenti

Si specifica che gli esiti delle analisi dovranno essere espressi senza l'esplicitazione della incertezza di misura. Il giudizio di conformità sarà quindi basato sul confronto tra l'esito delle analisi e i valori limite senza tenere conto dell'incertezza di misura e dovrà quindi essere indicato il solo dato grezzo.

Inoltre, si raccomanda di porre la dovuta attenzione alle caratteristiche della falda nel corso della pianificazione dei campionamenti. I risultati di concentrazione delle sostanze ricercate possono essere influenzati sia dalla stagionalità (periodi siccitosi) che dalla profondità della falda (minore è la profondità maggiore è la possibilità di contaminazione della falda).

Vista la tipologia del monitoraggio preliminare oggetto del presente documento e le disposizioni della normativa che prevedono la vigenza dei limiti per le sostanze perfluoroalchiliche a partire dal gennaio 2026, i campioni effettuati avranno carattere conoscitivo e non fiscale.

Si individuano le seguenti casistiche:

1. Valori della somma di PFAS inferiori al limite di quantificazione o LOQ (= assenza);
2. Valori della somma di PFAS inferiori ai limiti del D.lgs. 18/2023;
3. Valori della somma di PFAS superiori ai limiti del D.lgs. 18/2023.

In relazione alle casistiche di cui sopra, si elencano a seguire i provvedimenti da adottare:

1. **Nessuna azione richiesta.** Valutare la ripetizione del campionamento per l'aggiornamento del monitoraggio (anno 2025), fatte salve specifiche situazioni di rischio sulla scorta di dati preesistenti;
2. **Prosecuzione del monitoraggio.** Segnalazione e richiesta al Gestore per la ripetizione del campione e per l'effettuazione di approfondimenti. In alternativa se il gestore ha già effettuato un'analisi nello stesso punto possono essere richiesti ed acquisiti i relativi

rapporti di prova. Valutazione del dato in funzione delle caratteristiche della falda e della stagionalità in cui è stato effettuato il campione. Eventuale rivalutazione della frequenza di campionamento (semestrale o trimestrale in base al rischio dell'area e considerando l'andamento stagionale);

3. **Prosecuzione del monitoraggio con ripetizione del campione, da parte di ASL/Arpa**, entro il mese successivo e definizione di una frequenza di campionamento semestrale o trimestrale in base al rischio dell'area, considerando l'andamento stagionale della falda, nonché la soggiacenza. Segnalazione e richiesta al Gestore per l'effettuazione di approfondimenti volti a valutare le cause e misure da adottare. In caso di conferma del superamento, dovrebbe avviarsi una valutazione congiunta ASL/Gestore/Arpa degli interventi da mettere in atto (es. carboni attivi aggiuntivi, chiusura temporanea, valutazione miscelazioni, etc.) eventualmente considerando la pericolosità delle singole sostanze che contribuiscono al superamento. In casi di particolare rilevanza, l'ASL potrà richiedere un confronto da parte della Regione.

L'ASL invierà comunicazione formale dell'avvenuto superamento, oltre al Gestore, anche al Sindaco di competenza il quale sarà costantemente aggiornato circa le azioni avviate a seguito della valutazione congiunta di cui sopra.

Considerato che tra le attività di monitoraggio ambientale Arpa effettua prelievi ed analisi di campioni di acque sotterranee prelevate da pozzi che risultano essere anche punti di captazione di acque destinate al consumo umano, gli esiti analitici riferiti a tali campioni saranno messi a disposizione delle ASL competenti segnalando i casi con valori di PFAS superiori ai rispettivi LOQ (limiti di quantificazione) ossia presenti e quantificabili.

PARTE C

GESTORI IDRO-POTABILI

Al fine di assicurare che, a partire dal 12 gennaio 2026, le acque destinate al consumo umano soddisfino, sul territorio regionale, i valori di parametro di cui all'allegato I, parte B del D.lgs. 18/2023, come già concordato nell'incontro in data 8.05.2024 tra i settori regionali competenti con, tra gli altri, gli Enti di governo degli ambiti territoriali ottimali (EGATO), che mantengono le relazioni con i gestori idropotabili, nell'ottica del coordinamento con questi ultimi ai sensi dell'art. 12, comma 2 D.Lgs 18/2023, occorrerà che i gestori idro-potabili effettuino la valutazione del rischio rispetto a tali sostanze ai sensi dell'articolo 8 del citato D.lgs. e assicurino il rispetto dei limiti nelle acque fornite al cittadino ai sensi dell'articolo 14 del medesimo D.lgs..

Per raggiungere tali obiettivi, è opportuno che, secondo quanto previsto dall'art. 12 del citato D.Lgs., i gestori provvedano ad inserire le sostanze perfluoro-alchiliche nei propri piani di campionamento, tenendo conto della caratterizzazione del rischio delle fonti e dei pozzi, effettuata conformemente all'art. 7 D.Lgs 18/2023. Indicativamente, sarebbe auspicabile che tutti i punti di prelievo venissero controllati almeno una volta entro il 30 giugno 2025 in modo da disporre di un quadro completo della situazione sul territorio piemontese e consentire ai gestori idropotabili di adottare le misure necessarie ad assicurare il rispetto dei limiti per i PFAS nelle acque potabili nei tempi previsti dalla normativa.

Nel caso di riscontro di positività, occorrerebbe che i gestori informino le autorità competenti ed adottino le misure necessarie, con le stesse modalità previste per le autorità competenti, ad assicurare il rispetto dei limiti nei punti di erogazione, ai sensi degli artt. 14 e 15 del D.Lgs 18/2023.

Infine, si raccomanda ai Gestori l'affidamento delle analisi a laboratori accreditati secondo la norma UNI EN ISO/IEC 17025 al fine di rendere confrontabili i campioni effettuati da ASL/Arpa.

Al fine di poter realizzare un quadro complessivo di conoscenze sul territorio regionale, sarebbe opportuno che i Gestori mettessero a disposizione i dati relativi alle proprie analisi effettuate nei punti di captazione delle reti acquedottistiche, ai sensi dell'art. 14 D.Lgs 18/2023. Le modalità ed il formato nel quale rendere disponibili tali dati sarà definito da Regione con il supporto di Arpa e comunicato dalle Asl ai rispettivi gestori di competenza.



ALLEGATO

Metodo ISTISAN per la ricerca di Pfas sulle acque potabili utilizzato da laboratorio ARPA Piemonte

ISS.CBA.052.REV00

COMPOSTI PERFLUOROALCHILICI: METODO LC-MSMS (INIEZIONE DIRETTA)

0. Generalità e introduzione

Le sostanze alchiliche poli- o per-fluorurate (PFAS) sono composti costituiti da una catena alchilica idrofobica parzialmente o interamente fluorurata di varia lunghezza e un gruppo funzionale, in genere idrofilico. Queste sostanze sono utilizzate da tempo in una vasta gamma di prodotti industriali e di consumo e a causa della loro persistenza e dell'elevata stabilità chimica sono ormai diffuse in tutte le aree del pianeta.

I PFAS comprendono migliaia di sostanze chimiche, ma gli studi ambientali si sono concentrati principalmente sugli acidi perfluoroalchilsolfonici (PFSA), come ad esempio l'acido perfluoroottansolfonico (PFOS) e gli acidi perfluoroalchilcarbossilici (PFCA), che comprendono l'acido perfluoroottanoico (PFOA). I PFSA e PFCA sono tensioattivi a basso peso molecolare, costituiti da serie omologhe di molecole che differiscono nella lunghezza della catena alchilica (in genere da C4 a C14), in cui tutti gli atomi di carbonio della catena sono legati ad atomi di fluoro. È stato dimostrato che PFOS e PFOA sono persistenti nell'ambiente e bioaccumulabili nella catena trofica. L'introduzione di restrizioni normative per l'uso di PFOS e PFOA ha indotto i maggiori produttori di PFAS a trovare dei sostituti per questi composti soprattutto fra gli omologhi con una più corta catena alchilica o con altre sostanze perfluorurate contenenti legami eteri. Da qui la necessità di metodi multiresiduali, che possano essere impiegati nel monitoraggio di routine, per la determinazione di una serie di acidi perfluoroalchilcarbossilici e perfluoroalchilsolfonici nelle acque, nonché dei loro precursori o sostanze alternative.

1. Campo di applicazione

Il metodo si applica a campioni di acqua destinata e da destinare al consumo umano, minerale, sotterranea e superficiale, per i composti elencati in Tabella 1 e ad ogni altra sostanza compresa nella classe dei PFAS, cioè qualunque sostanza che contenga un gruppo perfluoroalchilico con tre o più atomi di carbonio (cioè $-C_nF_{2n}-$, $n \geq 3$) o un gruppo perfluoroalchiletereo con due o più atomi di carbonio (cioè $-C_nF_{2n}OC_mF_{2m}-$, n e $m \geq 1$) secondo la definizione riportata in OECD, 2018.

Nel caso di iniezione diretta il campo di applicazione è:

- per HFPO-DA, PFHpS,: 0,025-2 $\mu\text{g/L}$;
- per cC6O4: 0,04-2 $\mu\text{g/L}$;
- per tutti gli altri composti: 0,005-2 $\mu\text{g/L}$

Contestualmente è possibile determinare le concentrazioni dei metil-isomeri di PFOA e PFOS (rispettivamente br-PFOA e br-PFOS) sensibili alle transizioni riportate in Tabella 2.

Qualora l'analisi di campioni di acque superficiali debba essere effettuata ai sensi del DL.vo 152/2006, parte terza e ss.mm.ii. è necessario ricorrere ad una preconcentrazione del campione per abbassare il limite di quantificazione del parametro PFOS fino a 0,0002 $\mu\text{g/L}$. Ove possibile tale preconcentrazione verrà condotta mediante sistemi di arricchimento in linea (SPE on-line). Il

metodo per arricchimento in linea può essere utilizzato anche per tutte le altre sostanze riportate in Tabella 1.

Tabella 1. Composti perfluorurati oggetto di analisi con il metodo qui descritto

Composto	Sigla	Formula	N° CAS
Acido perfluorobutanoico	PFBA	C ₄ HF ₇ O ₂	375-22-4
Acido perfluoropentanoico	PFPeA	C ₅ HF ₉ O ₂	2706-90-3
Acido perfluoroesanoico	PFHxA	C ₆ HF ₁₁ O ₂	307-24-4
Acido perfluoroeptanoico	PFHpA	C ₇ HF ₁₃ O ₂	375-85-9
Acido perfluorooctanoico	PFOA	C ₈ HF ₁₅ O ₂	335-67-1
Acido perfluorononanoico	PFNA	C ₉ HF ₁₇ O ₂	375-91-1
Acido perfluorodecanoico	PFDA	C ₁₀ HF ₁₉ O ₂	335-76-2
Acido perfluoroundecanoico	PFUnDA	C ₁₁ HF ₂₁ O ₂	2058-94-8
Acido perfluorododecanoico	PFDoDA	C ₁₂ HF ₂₃ O ₂	307-55-1
Acido perfluorobutansolfonico	PFBS	C ₄ HF ₉ O ₃ S	375-73-5
Acido perfluoroesansolfonico	PFHxS	C ₆ HF ₁₃ O ₃ S	355-46-4
Acido perfluoroeptansolfonico	PFHpS	C ₇ HF ₁₅ O ₃ S	375-92-8
Acido perfluorooctansolfonico	PFOS	C ₈ HF ₁₇ O ₃ S	1763-23-1
Acido 4:2 Fluorotelomero solfonico	4:2 FTS	C ₆ H ₅ F ₉ O ₃ S	757124-72-4
Acido 6:2 Fluorotelomero solfonico	6:2 FTS	C ₈ H ₅ F ₁₃ O ₃ S	27619-97-2
Acido 8:2 Fluorotelomero solfonico	8:2 FTS	C ₁₀ H ₅ F ₁₇ O ₃ S	39108-34-4
Hexafluoropropylene oxide dimer (GenX)	HFPO-DA	C ₆ HF ₁₁ O ₃	62037-80-3
Difluoro{[2,2,4,5-tetrafluoro-5-(trifluoromethoxy)-1,3-dioxolan-4-yl]oxy}acetic acid	cC6O4	C ₆ HF ₉ O ₆	1190931-41-9

2. Principio del metodo

Il metodo si basa sull'analisi del campione acquoso in LC con analizzatore di massa a triplo quadrupolo, previa aggiunta di opportuni standard interni marcati. La ionizzazione del campione avviene per *electrospray* negativa ESI (-) e l'acquisizione in modalità *Multiple Reaction Monitoring* (MRM).

Il campione può essere iniettato direttamente oppure dopo preconcentrazione (es. arricchimento in linea (SPE on-line) a seconda del limite di quantificazione desiderato).

3. Interferenze e causa di errore

Poiché polimeri perfluorurati, utilizzati nella manifattura di materiali da laboratorio e di componenti della strumentazione stessa (es. tubazioni, sistema di degasaggio in linea, guarnizioni etc.) possono rilasciare i composti oggetto di analisi, è necessaria una cura particolare per ridurre le possibili contaminazioni da rilascio di queste sostanze. Anche solventi ad elevata purezza per uso cromatografico possono contenere tracce di analiti per rilascio da parte di polimeri fluorurati con cui sono venuti in contatto. L'uso di materiali in polimeri perfluorurati tipo politetrafluoroetilene (PTFE) deve essere evitato. È consigliabile testare i materiali prima del loro utilizzo riguardo a possibili contaminazioni del fondo analitico.

In particolare i contenitori per il campionamento devono essere di materiale inerte rispetto al campione; pertanto è meglio evitare tutte le plastiche fluoro polimeriche, inclusi fluoro elastomeri e PTFE sia per il campionamento che per lo stoccaggio. Si deve inoltre evitare l'uso di contenitori in vetro a causa di un possibile assorbimento degli analiti sulla superficie vetrosa.

L'uso di bianchi di processo è particolarmente importante per questi analiti, ma questo non può ovviare al problema della presenza di analiti rilasciati da componenti in fluoropolimero della strumentazione cromatografica o dai solventi utilizzati come eluenti cromatografici. La sostituzione, ove possibile, delle parti fluorurate con altri materiali può aiutare a ridurre, ma non ad eliminare completamente il problema. Per intercettare e ritardare gli eventuali analiti rilasciati dal sistema si raccomanda perciò di inserire tra la pompa LC e la valvola d'iniezione una cartuccia a fase inversa.

Va inoltre tenuta in considerazione la pulizia della vetreria utilizzata nella manipolazione del campione e nella preparazione degli standard di taratura: prima del loro impiego devono essere accuratamente lavati e risciacquati in successione con acqua ultrapura (6.1.1), e metanolo (6.1.5) esenti da tracce degli analiti.

Non usare detergenti per vetreria.

4. Prelievo e conservazione dei campioni

4.1. Prelievo dei campioni

Il prelievo dei campioni avviene secondo la norma ISO 5667- 3:2018 e ISO 5667-14:2014, nonché del metodo ISS.PGA.901.REV01. I campioni vengono prelevati in aliquote del volume minimo di 50 mL in una provetta di polipropilene (PP o HDPE) o in bottiglia di materiale plastico dotata di liner e tappo a vite.

4.2. Conservazione dei campioni

I tempi di conservazione sono di 2 settimane se il campione viene refrigerato alla temperatura di $4\pm 3^{\circ}\text{C}$. Tempi di conservazione più lunghi possono essere ottenuti tramite congelamento dell'aliquota e mantenimento della stessa a temperatura pari o inferiore a -18°C .

Data la stabilità chimica all'ossidazione degli analiti, non è necessario nessun trattamento specifico per le acque sottoposte a trattamento di potabilizzazione.

5. Apparecchiature

- (5.1) Cromatografo liquido ad alte prestazioni, preferibilmente UHPLC, abbinato a spettrometro di massa a triplo quadrupolo con sistema di ionizzazione elettrospray, eventualmente con sistema di arricchimento su fase solida in linea SPE on-line;
- (5.2) Micropipette manuali o elettroniche a pistone a volume variabile (es. 10-100 μL , 100-1000 μL) oppure microsiringhe con esattezza $\leq 1\%$;
- (5.3) Bilancia analitica $\pm 0,1$ mg;
- (5.4) Centrifuga da banco con velocità minima di circa 5000 giri al minuto.

6. Reagenti e materiali

6.1. Reagenti

- (6.1.1) Acqua ultrapura (vedi caratteristiche norma UNI EN ISO 3696:1995) o acqua ultrapura per LC-MS;
- (6.1.2) Acido Formico 98-100% MS additive grade;
- (6.1.3) Formiato d'ammonio MS additive grade;
- (6.1.4) Isopropanolo puro per LC-MS;
- (6.1.5) Metanolo puro per LC-MS;
- (6.1.6) Altre sostanze per facilitare i processi di ionizzazione in sorgente quali ammoniaca o fluoruro di ammonio, in funzione del metodo analitico strumentale utilizzato.

6.2. Materiali di riferimento

- (6.2.1) Miscela di standard PFAS in riferimento all'elenco di Tabella 1 (es. Wellington Lab PFAC-MCX native 2000 µg/L in metanolo);
- (6.2.2) Miscela di standard interni con PFAS marcati con isotopi stabili (SIL-IS) (es. ¹³C₄-PFBA, ¹³C₂-PFHxA, ¹³C₄-PFOA, ¹³C₅-PFNA, ¹³C₂-PFDA, ¹³C₂-PFUnDA, ¹³C₂-PFDoDA, ¹⁸O₂-PFHxS, ¹³C₄-PFOS: purezza minimo 98%, es. Wellington Lab MPFAC-C-IS ILS 2000 µg/L in metanolo).

6.3. Materiali

- (6.3.1) Provette in materiale polietilene PE o polipropilene PP da 50 mL e da 10 mL;
- (6.3.2) *Vial* in polipropilene PP da 2 mL e/o *vial* in vetro da 10 mL;
- (6.3.3) Colonna per separazione cromatografica a fase inversa C18, pentafluorofenilica o con gruppo polare incorporato;
- (6.3.4) Colonna di preconcentrazione per SPE on-line a fase inversa con gruppo polare (es. Oasis™ HLB oppure Thermo Scientific Hypersil™ GOLD aQ) oppure a scambio anionico debole.

7. Procedimento

7.1. Preparazioni delle soluzioni di lavoro

Di seguito viene riportato una descrizione a titolo esemplificativo della preparazione delle soluzioni di standard.

7.1.1. Preparazione delle soluzioni concentrate di PFAS e di standard interni marcati MPFAS a 500 µg/L

- (7.1.1.1) Soluzione di PFAS a 500 µg/L: In un matraccio da 5 mL si prepara una soluzione di PFAS diluendo opportune quantità delle soluzioni certificate dei principi attivi singoli o in miscela (6.2.1) prelevando direttamente i volumi con una micropipetta tarata (5.2) e portando a volume con metanolo per LC-MS (6.1.5). La soluzione è stabile 12 mesi.
- (7.1.1.2) Soluzione di MPFAS a 500 µg/L: in un matraccio da 5 mL si prepara una soluzione di MPFAS diluendo opportune quantità delle soluzioni certificate dei principi attivi marcati singoli o in miscela (6.2.2) prelevando direttamente i volumi con una micropipetta tarata (5.2) e portando a volume con metanolo per LC-MS (6.1.5). La soluzione è stabile 12 mesi.

7.1.2. Preparazione delle soluzioni diluite di PFAS e di standard interni marcati MPFAS

- (7.1.2.1) Soluzione di PFAS a 2 µg/L: in un matraccio da 5 mL si prepara una soluzione diluita di PFAS prelevando con una micropipetta tarata (5.2) 20 µL di soluzione di PFAS a 500 µg/L (7.1.1.1) 1 mL di acido formico (6.1.2) e portando a volume con acqua per LC-MS (6.1.1). La soluzione si prepara ad ogni sessione analitica.
- (7.1.2.2) Soluzione di MPFAS a 2 µg/L: in un matraccio da 5 mL si prepara una soluzione diluita di MPFAS prelevando con una micropipetta tarata (5.2) 20 µL di soluzione di MPFAS a 500 µg/L (7.1.1.2), 1 mL di acido formico (6.1.2) e portando a volume con acqua per LC-MS (6.1.1). La soluzione si prepara ad ogni sessione analitica.

Solo per la modalità di analisi che prevede l'arricchimento in linea del campione (SPE on-line) si preparano:

- Soluzione di PFAS a 2 µg/L (7.1.2.1) in metanolo e non in acqua (senza acido formico);
- (7.1.2.3) Soluzione diluita di PFAS a 0,05 µg/L (50 ng/L) in una provetta monouso in PP prelevando con una micropipetta tarata (5.2) 250 µL di soluzione di PFAS a 2 µg/L (7.1.2.1) a cui si aggiungono 9750 µL di acqua per LC-MS (6.1.1). La soluzione viene preparata prima di ogni sessione analitica;
- (7.1.2.4) Soluzione diluita di MPFAS a 0,1 µg/L (100 ng/L) in una provetta monouso in PP prelevando con una micropipetta tarata (5.2) 250 µL di soluzione di MPFAS a 2 µg/L (7.1.2.2) a cui si aggiungono 950 µL di acido formico e 3800 di metanolo per LC-MS (6.1.5). La soluzione viene preparata prima di ogni sessione analitica.

7.1.3. Preparazione degli standard di taratura

- Curva di taratura per iniezione diretta: Le soluzioni standard per la retta di taratura in iniezione diretta sono almeno 5 in un intervallo 0,002-2 µg/L. Tutte le diluizioni si effettuano con acqua per LC-MS (6.1.1) e vanno ripreparate ad ogni sessione analitica.
- Curva di taratura arricchimento in SPE on-line: Le soluzioni standard per la retta di taratura sono almeno 5 in un intervallo 0,2-5 ng/L. Esse si preparano direttamente nelle *vial* da 10 mL. I volumi vengono prelevati con micropipette tarate (5.2). Tutte le diluizioni si effettuano con acqua per LC-MS (6.1.1) e vanno ripreparate ad ogni sessione analitica.

7.2. Preparazione del campione

- Modalità iniezione diretta. In una *vial* da 2 mL si pongono 50 µL di soluzione standard di MPFAS a 2 µg/L (7.1.2.1) e 1 mL di campione. La *vial* viene agitata e sottoposta ad analisi LC-MS. Contestualmente alla preparazione dei campioni oggetto di indagine, ad ogni sessione analitica preparare nello stesso modo anche un bianco, ovvero una *vial* contenente acqua per LC-MS (6.1.1).
- Modalità SPE on-line. In una *vial* da 10 mL si pongono 50 µL di soluzione standard di MPFAS a 0,05 µg/L (7.1.2.4) e 10 mL di campione. Contestualmente alla preparazione dei campioni oggetto di indagine, ad ogni sessione analitica è consigliabile preparare nello stesso modo anche un bianco, ovvero una *vial* contenente acqua per LC-MS (6.1.1).

Si consiglia, prima di aggiungere l'aliquota di prova della necessaria quantità di riferimento interno isotopicamente arricchito di ridurre la quantità di particolato eventualmente presente. Tale risultato può essere raggiunto tramite centrifugazione (es. sottoponendo ad un ciclo di circa 5 minuti ad almeno 5000 giri al minuto e quindi prelevando il surnatante) (5.4).

7.3. Misura strumentale mediante cromatografo liquido accoppiato ad uno spettrometro di massa MSMS

L'analisi strumentale si effettua con sistema LC-MSMS con sistema di ionizzazione elettrospray in modalità negativa e rivelazione in modalità *Multiple Reaction Monitoring* (MRM).

In allegato I si riportano, a titolo di esempio, condizioni cromatografiche e strumentali a cui fare riferimento.

8. Calcolo ed espressione del risultato

8.1. Analisi qualitativa

L'identificazione e la quantificazione degli analiti avvengono sulla base del tempo di ritenzione e delle transizioni di massa caratteristiche per ciascun PFAS (Tabella 2). Questi valori devono essere considerati come indicativi, poiché sono dipendenti dalla strumentazione utilizzata.

Tabella 2. Parametri di acquisizione dell'analizzatore MSMS (Q1= primo quadrupolo (ione precursore); Q3= terzo quadrupolo (ione frammento)).

Analita	Q1	Q3
PFBA	213	169
4 ¹³ C-PFBA	217	172
PFPeA	263	219
3 ¹³ C-PFPeA	266	222
PFBS 1	299	80
PFBS 2	299	99
PFHxA	313	269
¹³ C ₂ -PFHxA	315	270
PFHxS 1	399	80
PFHxS 2	399	99
¹⁸ O ₂ -PFHxS 1	403	84

Analita	Q1	Q3
¹⁸ O ₂ -PFHxS 2	403	103
PFHpA	363	319
PFHpS 1	449	80
PFHpS 2	449	99
PFOA 1	413	369
PFOA 2	413	169
PFOA 3	413	219
¹³ C ₄ -PFOA	417	372
PFOS 1	499	80
PFOS 2	499	99
¹³ C ₄ -PFOS 1	503	80
¹³ C ₄ -PFOS 2	503	99
PFNA	463	419
¹³ C ₅ -PFNA	468	423
PFDeA	513	469
¹³ C ₂ -PFDeA	515	470
PFUnA	563	519
¹³ C ₂ -PFUnA	565	520
PFDoA	613	569
¹³ C ₂ -PFDoA	615	570
4:2 FTS	327	307
4:2 FTS	327	81
6:2 FTS	427	407
6:2 FTS	427	81
8:2 FTS	527	507
8:2 FTS	527	81
HFPO-DA	329	285
HFPO-DA	329	169
cC6O4 1	339	179
cC6O4 2	339	113

8.2. Analisi quantitativa

L'analisi quantitativa si basa sul confronto dei rapporti di aree tra i picchi di un composto presente in un campione e il corrispondente composto marcato addizionato prima dell'analisi con quelle di uno o più standard acquisiti nella stessa modalità.

Ogni analita viene quindi dosato quantitativamente in base al valore dell'area relativa (rapporto tra quella del picco d'interesse e quella dello standard interno).

Per ogni analita da quantificare, da solo o in miscela, possono essere preparate soluzioni di taratura a concentrazione nota, ottenendo così una relazione che correla le aree con la quantità introdotta.

La taratura è ottenuta costruendo una curva multilivello con interpolazione lineare. A scopo di una prima valutazione della accettabilità di tale curva può essere valutato il valore del coefficiente di correlazione (r^2) che dovrebbe essere quanto più possibile vicino ad un valore unitario.

L'equazione della retta di regressione viene calcolata in automatico dal software dello strumento sulla base del rapporto tra area del picco dell'analita A^{analita} e l'area dello standard interno marcato $A^{\text{S}^{\text{analita}}}$ associato a quell'analita:

dove a = coefficiente angolare; b= termine noto

Qualora non sia disponibile lo specifico standard isotopicamente marcato di un analita, quest'ultimo si deve quantificare con lo standard marcato di un'altra molecola, che sia strutturalmente simile. A titolo esemplificativo si riportano in tabella 3 le associazioni standard interno marcato/analita.

Tabella 3. Elenco degli analiti e dei corrispondenti standard interni marcati

Analita	Standard interno marcato
PFBA	¹³ C ₄ -PFBA
PFBS	¹⁸ O ₂ -PFHxS
PFPeA	¹³ C ₃ -PFPeA
PFHxA	¹³ C ₂ -PFHxA
PFHxS	¹⁸ O ₂ -PFHxS
PFHpA	¹³ C ₄ -PFOA
PFHpS	¹³ C ₄ -PFOS
PFOA	¹³ C ₄ -PFOA
PFOS	¹³ C ₄ -PFOS
PFNA	¹³ C ₅ -PFNA
PFDeA	¹³ C ₂ -PFDeA
PFUnA	¹³ C ₂ -PFUnA
PFDoA	¹³ C ₂ -PFDoA
4:2 FTS	¹⁸ O ₂ -PFHxS
6:2 FTS	¹⁸ O ₂ -PFHxS
8:2 FTS	¹³ C ₄ -PFOS
HFPO-DA	¹³ C ₄ -PFOA
cC6O4	¹³ C ₂ -PFHxA

Una volta costruite le rette di taratura la concentrazione di analita $C_{analita}$ nel campione in $\mu\text{g/L}$ viene calcolata nel seguente modo:

$$C_{analita}^{campione} = \frac{\left(\frac{A^{analita}}{A^{S_{analita}}} - b \right)}{a}$$

dove $A^{analita}/A^{S_{analita}}$ è il rapporto tra l'area del picco di un analita nel campione e l'area dello standard interno marcato associato a quell'analita.

Gli isomeri br-PFOA e br-PFOS (*branched*, isomeri ramificati) vengono quantificati sulla base delle curve di taratura rispettivamente di PFOA e PFOS (isomeri lineari) e vengono espressi rispettivamente come PFOA e PFOS (isomeri lineari).

Nel caso il campione risulti per un determinato analita fuori dall'intervallo di taratura sarà necessario diluire il campione.

Se un analita è identificato da più transizioni di massa, la concentrazione si può esprimere come media delle concentrazioni di tutte le transizioni di massa associate a quell'analita.

9. Prestazioni del metodo

Il laboratorio dovrà verificare l'applicazione del metodo di prova prima di eseguire le analisi sui campioni. Nella Parte A "Sintesi dei metodi ISS idonei al soddisfacimento dei requisiti di cui al DL.vo 31/2001", si riportano in tabella dedicata i risultati dell'applicazione del presente metodo di prova in un laboratorio.

Bibliografia

- Environmental Protection Agency. *Method 537, Determination of selected perfluorinated alkyl acids in drinking water by Solid Phase Extraction and Liquid Chromatography/Tandem Mass Spectrometry (LC-MSMS), Version 1.1.* Washington, DC: U.S. EPA; 2009.
- Environmental Protection Agency., *Technical Advisory 815-B-16-021 – Laboratory Analysis of Drinking Water samples for Perfluorooctanoic Acid (PFOA) Using EPA Method 537 Rev 1.1.* Washington, DC: U.S. EPA; 2016.
- ISO 5667-3:2018. *Water quality - Sampling - Part 3: Preservation and handling of water samples.* Geneva: International Organization for Standardization; 2018.
- ISO 25101:2009. *Water quality - Determination of perfluorooctanesulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA) - Method for unfiltered samples using solid phase extraction and liquid chromatography/mass spectrometry.* Geneva: International Organization for Standardization; 2009.
- Organization for Economic Co-operation and Development.. *Toward a new comprehensive global database of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS): summary report on updating the OECD 2007 list of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS).* Paris: OECD; 2018. (OECD Environment, Health and Safety Publications Series on Risk Management No. 39, ENV/JM/MONO(2018)7)
- Valsecchi S, Mazzoni M, Polesello S. Analisi multiresiduale LC-MS mediante arricchimento in linea del campione (on-line SPE/UHPLC-ESI-MSMS) per la determinazione di acidi perfluoroalchilcarbossilati e perfluoroalchilsolfonati nelle acque dolci naturali. *Notiziario dei Metodi analitici dell'Istituto di Ricerca sulle Acque* 2013;1:2-12.

Allegati al metodo ISS.CBA.052.Rev00

A1. Condizioni strumentali esemplificative

Iniezione diretta:

- Colonna di separazione: Supelco Ascentis Express™ RP-Amide (dimensione delle particelle: 2,7 µm; diametro interno x lunghezza: 2,1 mm x 150 mm);
- Colonna di guardia: Xterra™ MS C18 (2,5 µm; 2,1 mm x 5 mm);
- Fase mobile A: H₂O per LC-MS + 25 µL/L di acido formico + 380 mg/L formiato d'ammonio;
- Fase mobile B: MeOH;
- Flusso: 0,35 mL/min;
- Volume iniettato: 100 µL (iniezione diretta);
- Durata della corsa: circa 15 min con il seguente gradiente di fasi A e B

Esempio di gradiente cromatografico per analisi UHPLC-MS dopo iniezione diretta

Tempo (min)	Fase mobile A	Fase mobile B
1	90	10
2	50	50
12	10	100
14	0	100

Arricchimento in linea (SPE on-line):

- Colonna di preconcentrazione: Oasis™ HLB (20 µm; 2,1 mm x 30 mm);
- Colonna di separazione: Supelco Ascentis Express™ RP-Amide (2,7 µm; 2,1 mm x 150 mm)
- Colonna di guardia: Xterra™ MS C18 (2,5 µm; 2,1 mm x 5 mm)
- Fase mobile A: H₂O per LC-MS + 25 µL/L di acido formico + 380 mg/L formiato d'ammonio;
- Fase mobile B: MeOH;
- Flusso della pompa analitica: 0,35 mL/min;
- Volume iniettato: 5 mL (SPE on-line);
- Durata della corsa: circa 15 min con il gradiente secondo la tabella seguente:

Esempio di gradiente cromatografico per preconcentrazione in linea e analisi UHPLC-MS

Tempo	Pompa analitica		Pompa di preconcentrazione	
	A%	B%	flusso (mL/min)	A%
0,00	95	5	0,5	100
11,00	95	5	0,5	100
11,20	95	5	1	100
12,00	50	50	1	100
16,00	Switch SPE on-line Valve			
20,00	0	100	1	100
20,50	0	100	1	100
21,00	0	100	0,5	100
24,00	0	100	0,5	100
24,50	95	5	0,5	100

I parametri di acquisizione dello spettrometro di massa, operante in MRM con ionizzazione elettrospray negativa, sono riportate nella tabella seguente per lo spettrometro Sciex6500. La temperatura della sorgente è 400 °C con un potenziale al capillare di -4500 V.

Parametri di acquisizione dello spettrometro di massa

Analita	DP	EP	CE	CXP
PFBA	-15	-10	-14	-12
¹³ C ₄ -PFBA	-15	-10	-14	-12
PFPeA	-10	-10	-11	-6
¹³ C ₃ -PFPeA	-10	-10	-11	-6
PFBS	-61	-10	-64	-10
PFBS	-61	-10	-36	-10
PFHxA	-20	-10	-13	-9
¹³ C ₂ -PFHxA	-20	-10	-13	-9
PFHxS	-100	-10	-85	-6
PFHxS	-100	-10	-60	-6
¹⁸ O ₂ -PFHxS	-100	-10	-85	-6
¹⁸ O ₂ -PFHxS	-100	-10	-44	-6
PFHpA	-10	-10	-15	-10
PFHpS	-80	-10	-89	-10
PFHpS	-80	-10	-64	-9
PFOA	-20	-10	-16	-9
PFOA	-35	-10	-20	-9
PFOA	-35	-10	-8	-9
¹³ C ₄ -PFOA	-20	-10	-15	-9
PFOS	-85	-10	-95	-9
PFOS	-85	-10	-75	-9
¹³ C ₄ -PFOS	-85	-10	-95	-9
¹³ C ₄ -PFOS	-85	-10	-75	-9
PFNA	-20	-10	-15	-10
¹³ C ₅ -PFNA	-20	-10	-15	-10
PFDeA	-20	-10	-15	-10
¹³ C ₂ -PFDeA	-20	-10	-15	-10
PFUnA	-15	-10	-18	-10
¹³ C ₂ -PFUnA	-15	-10	-18	-10
PFDoA	-25	-10	-20	-15
¹³ C ₂ -PFDoA	-25	-10	-20	-15
4:2 FTS	-70	-10	-33	-9
4:2 FTS	-70	-10	-55	-4
6:2 FTS	-70	-10	-33	-9
6:2 FTS	-70	-10	-65	-4
8:2 FTS	-70	-10	-40	-9
8:2 FTS	-70	-10	-70	-4
HFPO-DA	-18	-10	-9	-5
HFPO-DA	-10	-10	-11	-10
cC6O4	-10	-10	-9	-9
cC6O4	-10	-10	-15	-10

DP= declustering potential; EP= entrance potential; CE = collision energy; CXP= collision cell exit potential